Über Mono- und Di- benzoylen-dinaphtylendioxyd.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Hans Stinzendörfer
aus Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juni 1935.

Buchdruckerei Robert Windsheimer, Erlangen-Bruck.
1936

1936/30

Referent: Prof. Dr. R. Pummerer
Dekan: Prof. Dr. J. Schwemmle

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom November 1933 bis März 1935 am Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen unter Leitung des

Herrn Universitätsprofessor Dr. R. Pummerer

ausgeführt, dem ich für die wohlwollende Unterstützung mit Rat und Tat meinen ergebensten Dank ausspreche. Herrn Dr. W. Gündel, der mir zu Beginn der Arbeit manchen Rat gab und Herrn Dr. R. Meister, der die Mikroanalysen ausführte, sage ich an dieser Stelle herzlichen Dank.

✶

Inhaltsangabe.

Seite

A. Einleitung.

B. Theoretiſcher Teil.

I. Die Benzoylierung des Dinaphtylendioxyds. 10
1. Die Darſtellung des Dibenzoylkörpers. 10
2. Die Darſtellung des Monobenzoylkörpers. 10
3. Dibenzoyl- und Monobenzoyldinaphtylendioxyd. . . . 11
4. Die Bromderivate der Benzoyldinaphtylendioxydkörper. . . 11
5. Die o-Brombenzoylderivate des Dinaphtylendioxyds. . . 11

II. Warum findet die Benzoylierung des Dinaphtylendioxyds, in 4,4'-Stellung ſtatt? 12

III. Verſuche zur Darſtellung des Benzoylen- und Di-benzoylendinaphtylendioxyds, ausgehend v. d. Benzoyldinaphtylendioxydkörpern 15
1. Die Ringſchlußmethoden. 15
a) Die Aluminiumchlorid-Schmelzen. 15
b) Die Chinolin-Ätzkali-Methode. 16
2. Benzoylen- und Dibenzoylen-dinaphtylendioxyd. . . . 17
3. Betrachtungen zur Unverküpbarkeit des Dibenzoylen-dinaphtylendioxyds. 19
4. Die in Alkali löslichen Körper. 20

IV. Schlußwort. 20

C. Experimenteller Teil.

I. Die Benzoylierung des Dinaphtylendioxyds. 22
1. Die Darſtellung des Dibenzoylkörpers. 22
2. Bromierung des Dibenzoylkörpers. 24
3. Die Darſtellung des Monobenzoylkörpers. 25
4. Die Darſtellung des Mono-o-brombenzoyl-dinaphtylendioxyds. 26
5. Die Darſtellung des Di-o-brombenzoyl-dinaphtylendioxyds. . 27

II. Verſuche zum Teil II des theoretiſchen Teils. 28
1. Das Verhalten des Dibenzoyldinaphtylendioxyds gegen Oxydationsmittel. 28
2. Das Verhalten des Dibenzoylkörpers gegen Benzoylperoxyd. 28

III. Verſuche zur Darſtellung der Benzoylenverbindungen, ausgehend von den o-bromierten Benzoylderivaten des Dinaphtylendioxyds. 29
1. Verſuche mit Aluminiumchlorid. 29
2. Verſuche mit Chinolin-Ätzkali. 30
a) Darſtellung des Mono-benzoylen-dinaphtylendioxyds. . . 30
b) Darſtellung des Di-benzoylen-dinaphtylendioxyds. . . 31
c) Der alkalilösliche Körper. 32

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533919_0084

A. Einleitung.

Im Jahre 1905 entdeckten Bünzly und Decker[1]) Dinaphtylendioxyd, als ſie ein Oxydationsprodukt des β-Dinaphtols der pyrogenen Zerſetzung unterwarfen. Später wurde durch Pummerer, Prell und Rieche[2]) ein geeignetes Verfahren angegeben, daß die Darſtellung dieſes Körpers in größeren Mengen geſtattet. Man ſchmilzt nach dieſem Verfahren β-Dinaphtol mit Kupferoxyd bei Gegenwart von wenig Nitrobenzol zuſammen und erhält dabei Dinaphtylendioxyd in einer Ausbeute von 75—80 Prozent. Die in der Folgezeit erſchienenen Patente, die ſich mit der Darſtellung des Dinaphtylendioxyds befaſſen, ſtellen nur geringe Abänderungen des obigen Verfahrens dar. So kann an Stelle des Kupferoxyds auch Braunſtein, ja ſogar Pottaſche und Soda verwendet werden[3]). Nitrobenzol läßt ſich durch Nitrotoluol und noch andere hochſiedende Löſungsmittel erſetzen. Ja ſelbſt ein Verbacken von β-Dinaphtol mit mehr Kupferoxyd ohne Gegenwart von organiſchen Löſungsmitteln gibt nach Corbellini und Vietti[4]) recht gute Ausbeuten (bis zu 84%) an Dinaphtylendioxyd.

Dinaphtylendioxyd iſt ein Chromogen mit ſehr lebhafter Fluoreszenz. Es iſt daher kein Wunder, daß zahlreiche Derivate dieſes intereſſanten Körpers hergeſtellt wurden.

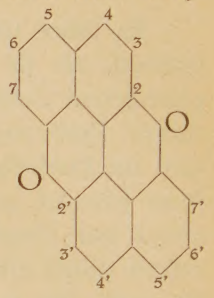
Die Darſtellung der Derivate kann nach zwei grundſätzlich verſchiedenen Methoden erfolgen, nämlich erſtens durch Totalſyntheſe und zweitens durch direkte Subſtitution des Dinaphtylendioxyds.

1. Die Totalſyntheſe der Derivate des Dinaphtylendioxyds beruht auf dem gleichen Prinzip, wie die Darſtellung des Dioxyds ſelbſt. Man geht dabei von entſprechend ſubſtituierten β-Naphtolen oder β-Dinaphtolen aus, wobei ſubſtituierte Gruppen, die

1) Bünzly u. Decker Ber. 38 3269 (1905).
2) Pummerer, Prell u. Rieche. Ber. 59, 2159 (1926) D.R.P. 449 121 (1925).
3) Patente: Frdl. XVI. 449.
4) Gazz. Chim. it. 58. 766 (1928).

gegen Oxydation empfindlich sind, entsprechend geschützt werden müssen und erhitzt in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln wie Nitrobenzol, Trichlorbenzol mit Kupferoxyd oder Braunstein.

Pummerer und Pfeiffer[1][2] haben so das 4,4′-Chinon aufgebaut. Ebenso wurden verschiedene Carbonsäuren und Oxyverbindungen des Dinaphtylendioxyds synthetisiert.



Es sei hier nur die Darstellung der 3,3′-, 4,4′- 5,5′-, 6,6′-, und 7,7′-Dicarbonsäuren bezw. ihrer Ester und ebenso der 4,5-, 4′-, 5′-Tetracarbonsäure erwähnt[3]. Die Bezifferung der Substitution veranschaulicht nebenstehende Formel:

2. Die direkte Substitution.

Dinaphtylendioxyd läßt sich direkt chlorieren. Man läßt dabei Chlor, das aus einer bestimmten Menge Salzsäure mit Wasserstoffsuperoxyd frei gemacht wird, auf Dinaphtylendioxyd einwirken, oder man chloriert besser noch mit gasförmigen Chlor in Trichlorbenzollösung[4]. Je nach der dabei angewandten Chlormenge entstehen so Mono-, Di-, Tri-, Tetra- Hexa- und selbst Dekachlorderivate des Dinaphtylendioxyds. Ähnlich sind die Verhältnisse bei der Bromierung und Nitrierung. So konnten bei geeigneten Reaktionsbedingungen Mono-, Di-, Tri- Tetra- und Hexanitroverbindungen[5] dargestellt werden. Interessant sind auch die durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Dinaphtylendioxyd entstehenden Oxydationsprodukte. Hier sei nur das 4,4′-Chinon erwähnt. Benzoylperoxyd[6] wirkt substituierend ein und bildet Monobenzoyloxy- und 4,4′-Dibenzoyldioxy-dinaphtylendioxyd. Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid[7] liefern Dinaphtylendioxydmono- bezw. diphtaloylsäuren. Bis jetzt ist nur ein Dibenzoylprodukt bekannt. Höhere Ringsysteme, die

1) A 503, 45. (1933).
2) Pfeiffer H. Diss. Erlangen 1933.
3) u. 4) Frdl. XVIII. 1509, 1510.
5) K. Pfeiffer Diss. Erlangen 1927. A 503, 40 (1933).
6) W. Tuchmann Diss. Erlangen 1927. H. Wilsing Diss. Erlangen 1929.
7) W. Kießling Diss. Erlangen 1926.

Dinaphtylendioxyd als Stammkörper enthalten, ſind bis heute nicht bekannt, mit Ausnahme der im Anſchluß an die Dinaphtylendioxydmono- bezw. diphtaloylſäuren dargeſtellten Mono- und Diphtaloyl-dinaphtylendioxyde. Dieſe Körper enthalten jedoch noch Sulfo- und Oxygruppen, weil der Ringſchluß zu den Anthrachinonſyſtemen nur mit ſehr ſtarken Mitteln zu erzwingen iſt. Das Ziel meiner Arbeit war, auf andere Weiſe an den Stammkörper Dinaphtylendioxyd, möglichſt unter Bildung verküpbarer Produkte, neue Ringſyſteme anzugliedern. Die erhaltenen Ergebniſſe ſollen im folgenden geſchildert werden.

B. Theoretiſcher Teil.

I. Die Benzoylierung des Dinaphtylendioxyds.

1. Die Darſtellung des Dibenzoylkörpers.

Corbellini und Vietti[1]) erhielten zum erſten Male Dibenzoyldinaphtylendioxyd dadurch, daß ſie nach einer Friedel-Crafts'ſchen Reaktion Benzoylchlorid auf Dinaphtylendioxyd bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenſtoff einwirken ließen. W. Gündel und ich haben nach demſelben Verfahren Dibenzoyldinaphtylendioxyd dargeſtellt. Man läßt am beſten auf ein Mol Dinaphtylendioxyd reichlich zwei Mole Benzoylchlorid bei Gegenwart von etwas mehr als zwei Molen Aluminiumchlorid einwirken. Führt man die Reaktion anſtatt in ſiedendem Schwefelkohlenſtoff in Chlorbenzol bei Temperaturen bis zu 132° aus, ſo kann die Reaktionsdauer erheblich abgekürzt werden und gleichzeitig treten auch weniger Nebenprodukte auf.

2. Die Darſtellung des Monobenzoylkörpers.

Gündel hatte ſeinerzeit bei der Darſtellung des Dibenzoylkörpers einen in Benzol leichter löslichen braunen Körper beobachtet und er vermutete richtig, daß er nebenher entſtandenes Monobenzoyldinaphtylendioxyd vor ſich habe. Mir gelang es dieſen Körper direkt darzuſtellen dadurch, daß ich ein Mol Benzoylchlorid zu einem in Chlorbenzol ſuspendierten Gemiſch von etwas mehr als einem Mol Dinaphtylendioxyd und ebenſoviel Aluminiumchlorid bei einer Temperatur von 50° zutropfen ließ.

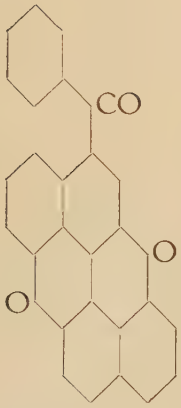
Im allgemeinen ſcheint die Bildung des Dibenzoylkörpers bevorzugt zu ſein. So hatte ich bei einem anderen Verſuch, bei den ich dieſe Bedingungen nicht ſo genau beachtete neben nicht umgeſetzten Dinaphtylendioxyd etwas Dibenzoylkörper und nur ganz wenig Monobenzoylkörper erhalten.

Derivate die mehr als zwei Benzoylreſte enthalten, wurden niemals beobachtet, ſelbſt nicht bei Verwendung eines erheblichen Überſchuſſes an Benzoylchlorid.

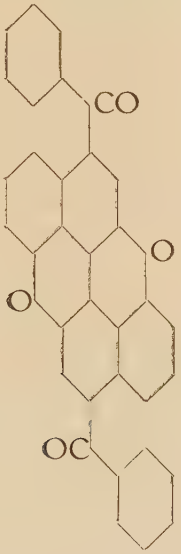
1) Gazz. chim. it. 58, 766 (1928).

3. Dibenzoyl- und Monobenzoyldinaphtylendioxyd.

Da die Analyſenwerte beider Körper zu wenig voneinander verſchieden ſind, um eindeutig zwiſchen Mono- und Dibenzoyl-dinaphtylendioxyd unterſcheiden zu können, wurden die Molekulargewichtsbeſtimmungen ausgeführt. Das gelbe Dibenzoyl- und das braune Monobenzoyldinaphtylendioxyd wurden ſo eindeutig feſtgelegt.



Monobenzoyl-dinaphtylendioxyd



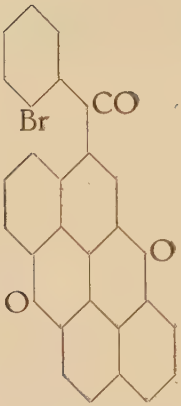
Dibenzoyl-dinaphtylendioxyd

4. Die Bromderivate der Benzoyldinaphtylendioxydkörper.

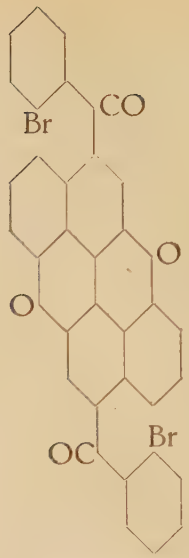
Mono- und Dibenzoylkörper nehmen leicht Brom auf. Durch Einwirkung von Bromdampf auf Dibenzoyldinaphtylendioxyd entſteht vorwiegend der tetrabromierte Dibenzoylkörper, der noch durch wenig niedriger bromierte Produkte verunreinigt iſt.

5. Die o-Brombenzoylderivate des Dinaphtylendioxyds.

Die in ſpäteren Verſuchen ausgeführten Benzoylierungen des Dinaphtylendioxyds mit o-Brombenzoylchlorid beruhen auf dem gleichen Prinzip wie die Umſetzung mit Benzoylchlorid und es bedarf deshalb hierzu keiner weiteren Ausführungen. Es wurden ſo Di-o-brombenzoyl- und Mono-o-brombenzoyl-dinaphtylendioxyd dargeſtellt.



Mono-o-brombenzoyl-dinaphtylendioxyd.



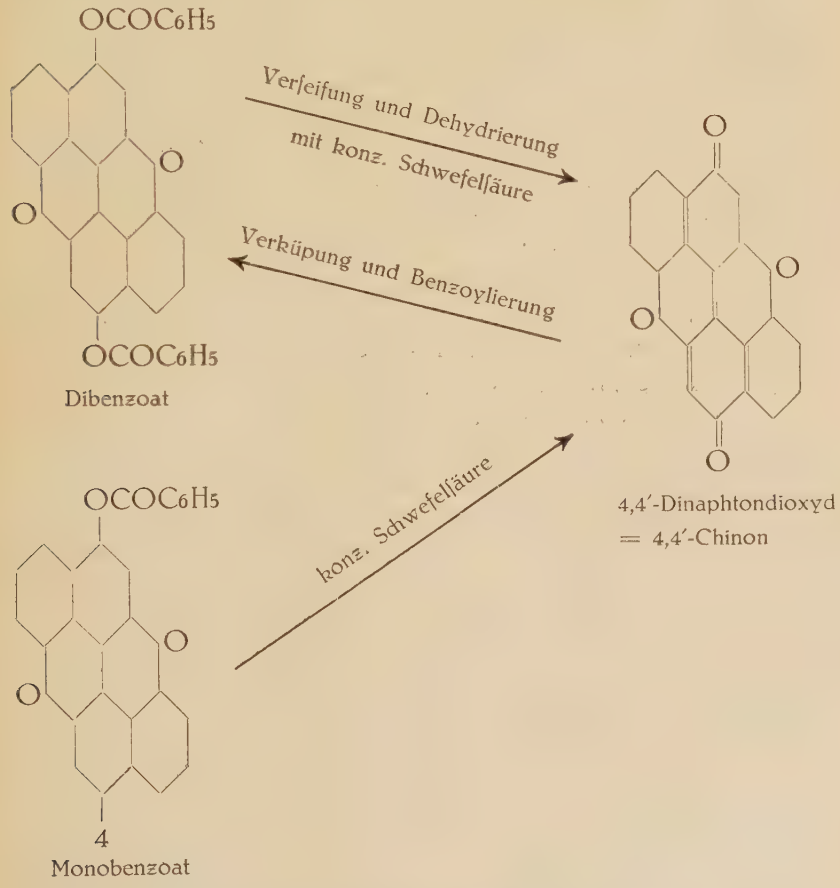
Di-o-brombenzoyl-dinaphtylen-dioxyd

Dieſe Körper enthalten das Brom natürlich am Benzolkern, während bei dem vorhin erwähnten bromierten Dibenzoylkörper die Bromatome ſich höchſtwahrſcheinlich im Dinaphtylendioxydkern befinden, deſſen Brückenſauerſtoffatome den Eintritt des Broms ſehr erleichtern.

II. Warum findet die Benzoylierung des Dinaphtylendioxyds in 4,4′-Stellung ſtatt?

Da ſich unſere Ringkörper aus dieſen Benzoylkörpern des Dinaphtylendioxyds aufbauen, ſo war es für uns wichtig zu wiſſen, in welcher Stellung des Dinaphtylendioxyds die Benzoyl- bezw. ſubſtituierten Benzoylreſte (o-Brombenzoylreſt) eintreten. Bei den durch direkte Subſtitution des Dinaphtylendioxyds erhaltenen Derivaten iſt man im Gegenſatz zu den durch Totalſyntheſe erhaltenen Körpern noch erheblich im Unklaren über den Ort der Subſtitution. Beſtimmt iſt bis jetzt, daß bei der Oxydation des Dinaphtylendioxyds mit den üblichen Oxydationsmitteln wie Chromſäure, Permanganat, Bleidioxyd uſw. die 4,4′-Stellung bevorzugt angegriffen wird; denn das dabei entſtehende Chinon konnte, wie ſchon erwähnt, durch Pummerer

und Pfeiffer ſynthetiſch aufgebaut werden. In der gleichen 4,4′-Stellung befinden ſich auch die Benzoatgruppen der von Tuchmann und Wilſing durch Einwirkung von Benzoylperoxyd auf Dinaphtylendioxyd dargeſtellten Benzoate. Laſſen ſich doch dieſe Benzoate durch die oxydierende Einwirkung konz. Schwefelſäure in 4,4′-Chinon verwandeln und umgekehrt entſteht bei der Verküpung und Benzoylierung des 4,4′-Chinons wieder das Dibenzoat. Dieſe Vorgänge werden durch folgendes Schema veranſchaulicht:



Dibenzoat

4,4′-Dinaphtondioxyd
= 4,4′-Chinon

Monobenzoat

Die Oxydation und die Benzoatbildung findet alſo in 4,4′-Stellung ſtatt. Dafür, daß auch die Benzoylreſte in 4,4′-Stellung eintreten, ſprechen folgende Gründe:

1. Das Verhalten des Dibenzoyldinaphtylendioxyds gegen Oxydationsmittel.

Nimmt man an, daß die Benzoylreſte nicht in 4,4′-Stellung, ſondern in einer beliebigen anderen Stellung (z. B. 5,5′-) ſitzen, ſo ſollte man erwarten, daß bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln die Oxydation in der freien und beim Dinaphtylendioxyd beſonders bevorzugten 4,4′-Stellung ſtattfindet Man ſollte alſo ein benzoyliertes 4,4′-Chinon erhalten. Die Verſuche zeigen jedoch, daß das Dibenzoyldinaphtylendioxyd gegen Oxydationsmittel viel reſiſtenter iſt als Dinaphtylendioxyd. Milde Oxydationsmittel, wie Ferrichlorid in Eiseſſig, greifen es überhaupt nicht an. Durch ſtärkere Oxydation aber wird der Dinaphtylendixydkern aufgeſpalten. Ein ſubſtituiertes 4,4′-Chinon konnte bei keinem Verſuch erhalten werden. Dieſes Verhalten des Dibenzoylkörpers läßt ſich leicht bei Annahme einer 4,4′-Benzoylierung erklären. Oxydationsmittel werden zunächſt ſchwerer angreifen, da die begünſtigte 4,4′-Stellung beſetzt iſt. Tritt aber doch Oxydation ein, ſo könnte zwar intermediär ein beliebiges in 4,4′-Stellung benzoyliertes (z. B. 5,5′-) Chinon entſtehen, das aber durch ſtärkere Oxydationsmittel, wie für das 5,5′-Chinon ſchon länger bekannt, leicht zerſtört wird.

Während ſo Dinaphtylendioxyd [1]) durch Kaliumbichromat und Schwefelſäure zu einem Chinon oxydiert wird, wird das Dibenzoylderivat unter gleichen Bedingungen nicht angegriffen. Erſt bei höherer Temperatur und in ſtärkerer Konzentration findet Reaktion ſtatt, wobei unter gleichzeitiger Abſpaltung von Benzoeſäure ein im Alkali löslicher Oxykörper entſteht. Ebenſo findet bei der Oxydation mit Chromſäure in Eiseſſig und nach Gündel ebenfalls bei der Oxydation mit Bleitetraacetat in Eiseſſig eine Zerſtörung des Dinaphtylendioxydkerns ſtatt. Auch hierbei entſtehen alkalilösliche Körper.

2. Das Verhalten des Dibenzoylkörpers gegen Benzoylperoxyd.

Nach Pummerer, Rieche, Tuchmann und Wilſing wirkt Benzoylperoxyd auf fein gemahlenes Dinaphtylendioxyd in heißem Benzol in äußerſt lebhafter Reaktion ein, wobei ſich Benzoate bilden. Mono- und Dibenzoat wurden ſo dargeſtellt. Die Ben-

1) Frdl. XVI 857. D.R.P. 483235.

zoatreſte ſtehen, wie ſchon oben erwähnt wurde, in 4,4′-Stellung. Läßt man nun unter gleichen Bedingungen auf Dibenzoyldinaphtylendioxyd (ebenſo Monobenzoylkörper) Benzoylperoxyd einwirken, ſo tritt keine Reaktion ein. Führt man jedoch den Verſuch in ſiedendem Chlorbenzol aus, ſo findet eine Umſetzung ſtatt. Es entſteht dabei ein rotbrauner Körper, der aus Benzol in Form von Blättchen kriſtalliſiert. Wird der Körper in Schwefelſäure gelöſt und mit Waſſer wieder ausgefällt, ſo entſteht ein ſchwarzes nicht verküpbares Produkt. Über die Struktur des rotbraunen Körpers kann auf Grund der Analyſe noch nichts beſtimmtes geſagt werden. Er iſt jedoch bedeutend ſauerſtoffhaltiger als das Dibenzoyldinaphtylendioxyd. Seine Farbe und ſeine außerordentlich leichte Löslichkeit in Benzol, Eiſeſſig und Chloroform unterſcheiden ihn deutlich von den von Tuchmann und Wilſing beſchriebenen 4,4′-Benzoaten. Von einer Benzoatbildung in 4,4′-Stellung analog Tuchmann und Wilſing kann keine Rede ſein.

3. Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf 4,4′-Dinaphtondioxyd.

Nach Gündel findet bei der Einwirkung von Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid auf 4,4′-Chinon keine Benzoylierung ſtatt.

III. Verſuche zur Darſtellung des Benzoylen- und Di-benzoylen-dinaphtylendioxyds, ausgehend von den Benzoyldinaphtylendioxydkörpern.

1. Die Ringſchlußmethoden.

a) Die Aluminiumchlorid-Schmelzen.

Gündel hatte bereits verſucht durch Verbacken des gewöhnlichen Dibenzoyldinaphtylendioxyds mit Aluminiumchlorid bei verſchiedenen Temperaturen (150–200°) und bei verſchiedenen Zuſätzen Ringſchluß zuwege zu bringen. Er erhielt dabei braunrote, nicht verküpbare Produkte, die in Benzol leicht löslich waren und nicht kriſtalliſierten. Als ich das Di-o-brombenzoyldinaphtylendioxyd der Aluminiumchlorid-Schmelze bei einer Temperatur von 180° unterwarf, entſtand ein braunroter amorpher Körper, der ſich durch ſeine Leichtlöslichkeit auszeichnet und der noch Halogen enthält. Scheinbar wurde alſo das Brom

nicht vollkommen abgespalten, oder es findet durch das Aluminiumchlorid in der Schmelze irgendwie Halogenierung statt.

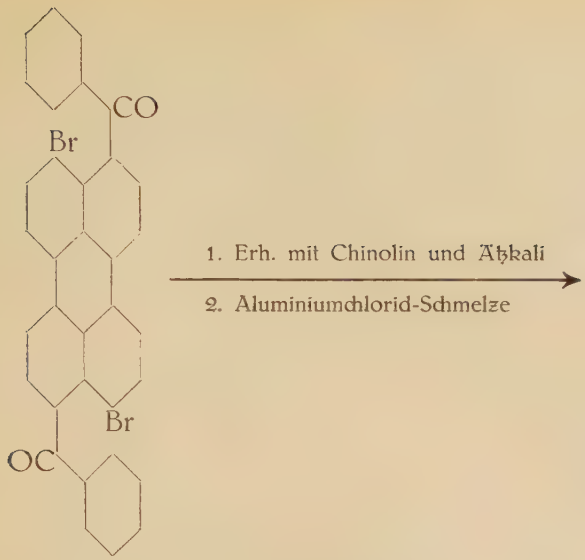
Ein mit dem bromierten Dibenzoyldinaphtylendioxyd ausgeführter Backversuch lieferte einen violetten, mikrokristallinen halogenhaltigen Körper. Dieser Körper gleicht auf Grund seiner Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln und seiner blaugrünen Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure dem später zu beschreibenden Dibenzoylenkörper. Vermutlich handelt es sich um einen bromierten Dibenzoylenkörper. Es ist hier ja von vornherein, selbst wenn bei der Schmelze keine weiteren Nebenreaktionen eintreten, keine vollständige Abspaltung des Broms zu erwarten, da ja das Ausgangsprodukt vorwiegend tetrabromiertes Dibenzoylprodukt ist.

b) Die Chinolin-Ätzkali-Methode.

Alle diese Backverfahren liefern halogenhaltige Produkte. Um halogenfreie Ringkörper zu erhalten, mußte nach einem Verfahren gesucht werden, das gestattet Bromwasserstoff ohne allzugroße Nebenreaktionen vollständig abzuspalten. Außerdem kamen als Ausgangsmaterial nur Körper in Betracht, bei denen Stellung und Zahl der Bromatome eindeutig festgelegt waren. Es wurden daher nur die synthetischen o-Brombenzoylkörper verwendet, denn die durch Bromierung erzeugten Benzoylkörper sind nicht vollständig einheitlich und außerdem steht die Stellung der eingetretenen Bromatome nicht eindeutig fest. Die Bromwasserstoffabspaltung wurde durch siedendes Chinolin, in dem gepulvertes Ätzkali suspendiert war, vorgenommen. Dieses Verfahren wurde schon von Zinke und Pongratz[1]) mit Erfolg bei der Darstellung des Isoviolanthrons aus 3,9-Dibenzoyl 4,10-dibromperylen angewandt.

---

1) Ber. 58. I 323, 799 (1925).

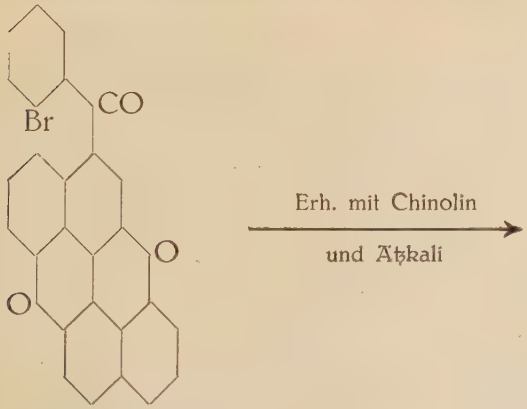


1) 3,9-Dibenzoyl-4,10-Dibromperylen. 2) Isoviolanthron.

Allerdings führte dort auch die Aluminiumchlorid-Schmelze zum Ziel.

2. Benzoylen- und Dibenzoylen-dinaphtylendioxyd.

Nach diesem Verfahren konnte aus Mono-o-brombenzoyl-dinaphtylendioxyd das entsprechende halogenfreie einfache 4,5-Benzoylendinaphtylendioxyd dargestellt werden. Die folgende Gleichung versinnbildlicht diesen Vorgang:



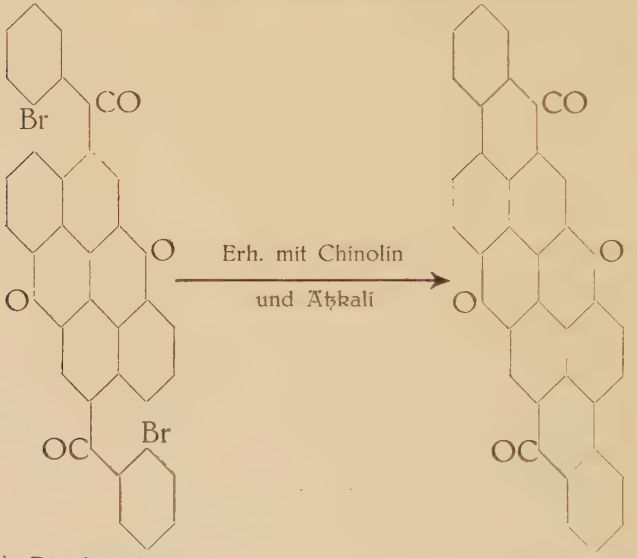
3) Mono-o-brombenzoyl-dinaphtylendioxyd

4) 4,5-Benzoylen-dinaphtylendioxyd.

Benzoylen-dinaphtylendioxyd iſt in den üblichen organiſchen Löſungsmitteln verhältnismäßig leicht löslich, kriſtalliſiert gut und läßt ſich ſchön ſublimieren.

Der aus dem Di-o-brombenzoyl-dinaphtylendioxyd dargeſtellte Ringkörper dagegen iſt viel ſchwerer löslich, kann ſehr ſchwer mikrokriſtallin aus hochſiedenden organiſchen Löſungsmitteln erhalten werden und ſublimiert ſelbſt in Hochvakuum erſt bei ſehr hohen Temperaturen. (460° und 0,05 mm Druck)

Seine Entſtehung bringt folgende Gleichung zum Ausdruck:



5) Di-o-brombenzoyl-dinaphtylendioxyd

6) 4,5 4′,5′-Dibenzoylen-dinaphtylendioxyd.

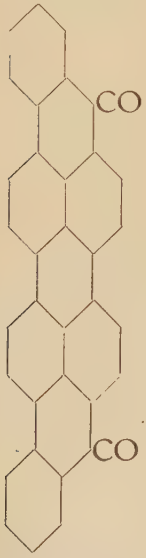
Auf Grund der verſchiedenen Löslichkeiten und der verſchiedenen Schmelzpunkte laſſen ſich beide Körper deutlich voneinander unterſcheiden. Durch das Gemiſch von Ätzkali und Chinolin wurden die Glaskolben (ſelbſt Jenaer Glas) ſtark angegriffen. Die entſtandenen Rohprodukte enthielten daher immer Silikat, wovon insbeſondere der nur in hochſiedenden Löſungsmitteln lösliche Dibenzoylenkörper durch Umkriſtalliſieren nicht befreit werden konnte. Erſt als nach vielen Verſuchen doch auch hier die Sublimation im Hochvakuum erzwungen wurde, gelangte ich zu aſchefreien Produkten, die bei der Analyſe befriedigende Werte gaben. Die Sublimation des Dibenzoylen-

dinaphtylendioxyds findet allerdings erſt bei hoher Temperatur ſtatt und liefert ſchlechte Ausbeuten. Der Dibenzoylenkörper iſt entgegen allen Erwartungen, trotz der formalen Ähnlichkeiten mit Violanthron mit Natronlauge und Hypoſulfit nicht verküpbar. Bei der Reduktion mit Zink und Eiseſſig geben beide Benzoylenkörper gelbe Löſungen. Wahrſcheinlich werden die Ketogruppen zu den ſekundärern Alkoholgruppen reduziert.

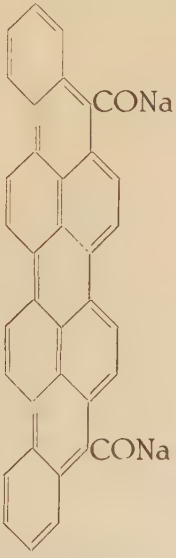
3. Betrachtungen der Unverküpbarkeit des Dibenzoylen-dinaphtylendioxyds.

Warum in unſerem Fall die Anlagerung von zwei Waſſerſtoffatomen an das dem Violanthron ſo ähnliche Syſtem

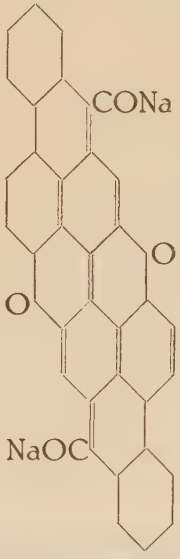
7) — O : C — — CO — zu einer Dienolverbindung nicht richtig erfolgt, iſt theoretiſch vorerſt nicht zu erklären. Sollte doch durch das Dioxydringſyſtem die obige Gruppe konjugierter Doppelbindungen weniger als ſolche zur Ausbildung kommen? Wahrſcheinlich kommt man durch einen Vergleich der beiden Leukoverbindungen 9 und 10 der Sache näher. Die



8) Violanthron



9) Leuko-violanthron



10) nicht nachweisbares Leuko-dibenzoylen-din.

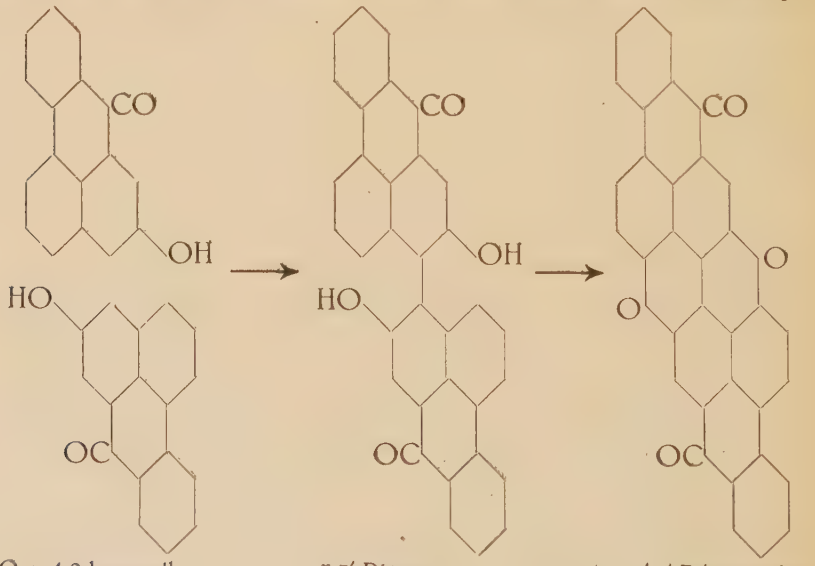
Betrachtung von 9 zeigt, daß wahrscheinlich Violanthron nicht über das konjugierte System 7 sondern über ein längeres verküpt, (links herunter) wobei 2 Anthrahydrochinonringe entstehen. Dazu besteht bei 10 keine Möglichkeit. Hier müßte durch die Verküpung ein Derivat des Diphenochinons entstehen. Dieses System bildet sich aus Dinaphtylendioxyd mit Oxydationsmitteln leicht, hier bei der Verküpung aber offenbar sehr schwer.

4. Die in Alkali löslichen Körper.

Die bei den Chinolin-Alkali Verfahren nebenher entstandenen alkalilöslichen Körper konnten nicht kristallisiert erhalten werden. Ihre Löslichkeit in Soda und ihre rotbraune Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure berechtigen zu der Annahme, daß es sich um Körper handelt, bei denen der Dioxydring aufgespalten ist. Das Halogen ist durch Ätzkali wohl größtenteils abgespalten.

IV. Schlußwort.

Unsere Hoffnung im Dibenzoylen-dinaphtylendioxyd einen zum Violanthron analogen Küpenfarbstoff zu finden, wurden somit nicht erfüllt. Es wurde daher auch noch keine eindeutige



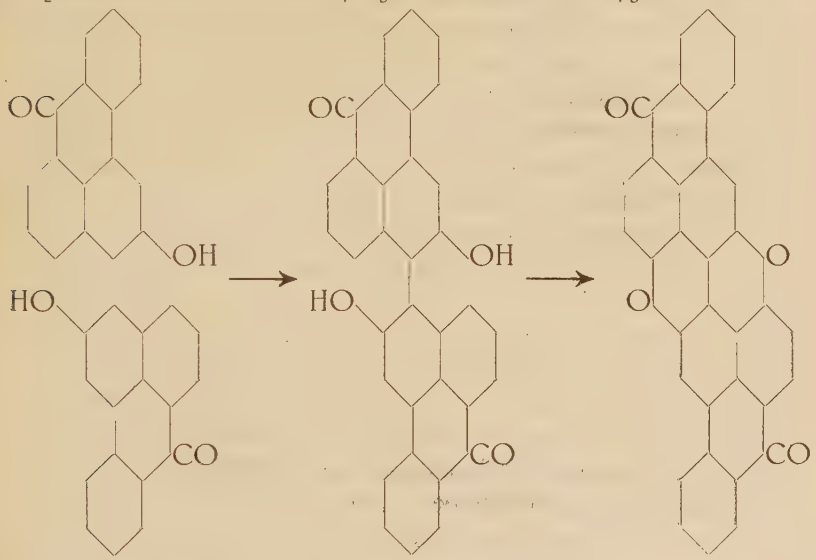
3-Oxy-1,9-benzanthron

3,3′-Dioxy-
2,2′-dibenzanthronyl

4,5, 4′,5′-Dibenzoylen
dinaphtylendioxyd
2,2′ Dibenzanthronyldioxyd.

Syntheſe des Ringkörpers verſucht. Unſere Annahme, daß die Bromwaſſerſtoffabſpaltung unter Bildung eines 6-Rings erfolgt iſt die nächſtliegende. Immerhin wäre auch Abſpaltung in der o-Stellung zum Brückenſauerſtoff, alſo Bildung eines Fünferrings nicht ganz ausgeſchloſſen. Vielleicht könnte man dadurch, daß man geeignete Oxybenzanthrone der Kupferoxyd-Nitrobenzol-Schmelze unterwirft, ähnliche Syſteme aufbauen. Um zu unſerem Körper zu gelangen, müßte man, wie nebenſtehendes Schema zeigt, vom 3-Oxy-1,9-benzanthron ausgehen.

Ein Isomeres zu unſerem Körper könnte vielleicht von Bz 2′-Oxybenzanthron aus nach folgendem Schema aufgebaut werden:



Bz 2′-Oxybenzanthron.

Selbſt wenn ſolchen Verſuchen kein praktiſcher Erfolg beſchieden wäre, ſo könnten ſie doch immerhin intereſſante Aufſchlüſſe über das Verhalten derartig hochkondenſierter Ringſyſteme bei der Verküpung liefern.

C. Experimenteller Teil.

I. Die Benzoylierung des Dinaphtylendioxyds.

1. Die Darſtellung des Dibenzoylkörpers.

a) in Schwefelkohlenſtoff.

14 g Dinaphtylendioxyd (= 1/20 Mol), welche in 400 ccm Schwefelkohlenſtoff ſuspendiert ſind, werden mit 15 g Benzoylchlorid (= etwas mehr als 2/20 Mol) verſetzt. Die Miſchung, die ſich in einem Dreihalskolben unter Queckſilberverſchluß befand, wurde unter ſtändigem Umrühren auf dem Waſſerbad zum Sieden erhitzt. In die turbinierte Miſchung wurden nach und nach 18 g Aluminiumchlorid (mehr als 2/20 Mol) eingetragen. Ein Teil des Aluminiumchlorids wurde bereits in der Kälte zugeſetzt. Die anfangs gelbbraune Suspenſion färbte ſich allmählich grün. Nach 4 ſtündigem Rühren traten bläuliche Farbtöne auf, die nach 13 Stunden in dunkelviolette Töne übergingen. Es fand lebhafte Chlorwaſſerſtoffentwicklung ſtatt. Nach 17 Stunden wurde die Reaktion abgebrochen. Die dunkelviolette Suspenſion wurde mit Eis-Salzſäure zerſetzt, wobei ſich das gelbe Reaktionsprodukt ausſchied. Nach dem Abdeſtillieren des Schwefelkohlenſtoffs mit Waſſerdampf wurde der gelbe Körper einige Male mit Salzſäure (1 : 1) ausgekocht, um die letzten Spuren an Aluminiumchlorid zu entfernen. Es wurde ſo nach ſorgfältigem Auswaſchen und Trocknen 24,5 g gelbes Produkt erhalten. Um nicht umgeſetztes Dinaphtylendioxyd und ſonſtige Verunreinigungen herauszulöſen, wurde das gelbe Produkt mit warmen Benzol einige Male behandelt. Es blieb dabei ein Rückſtand von 20,5 g Rohprodukt; das ſind 83% Rohausbeute. Die Aufarbeitung bis zum analyſenreinen Körper wird im nächſten Verſuch beſchrieben.

Die dunkelrotbraun gefärbten und grün fluoreszierenden Benzolauszüge wurden vereinigt und konzentriert. Nach mehreren Tagen kriſtalliſierten braune Nadeln aus. Der Körper läßt ſich auch aus Eiseſſig umkriſtalliſieren. Es iſt das als Nebenpro-

dukt entſtandene Monobenzoyldinaphtylendioxyd, deſſen beſondere Darſtellung ſpäter beſchrieben wird.

b) in Chlorbenzol:

zu 14 g Dinaphtylendioxyd (1/20 Mol) und 18 g Benzoylchlorid (mehr als 2/20 Mol), die in 310 ccm Chlorbenzol gelöſt bezw. ſuſpendiert waren, wurden 17 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid in 2 Anteilen gegeben. Nach dem Hinzufügen des Aluminiumchlorids trat ſogleich Blaufärbung ein. Innerhalb 3 Stunden wurde die Temperatur des Reaktionsgemiſches auf 132° erhöht. Unter lebhafter Chlorwaſſerſtoffentwicklung wurde das Gemiſch etwas zäher und färbte ſich dunkelviolett. Es wurde noch 2 1/2 Stunden bei 132° gerührt. Nach der Zerſetzung mit Eis-Salzſäure wurde das gelbe Reaktionsprodukt wieder mit Salzſäure ausgekocht. Das Chlorbenzol wurde vorher mit Waſſerdampf abgetrieben. Nach dem Auswaſchen und Trocknen wurde ein von Aluminiumchlorid freies, gelbes bereits kriſtallines Produkt erhalten, das wiederum mit heißem Benzol behandelt wurde. Es wurden ſo 20,5 g Rohprodukt (= 83% Rohausbeute) erhalten. Die Benzolauszüge enthielten wieder Dinaphtylendioxyd und Monobenzoylkörper.

Das Rohprodukt wurde aus viel Trichlorbenzol umkriſtalliſiert, wobei 13 g (= 55%) ziemlich reines Produkt vom Schmelzpunkt 319° erhalten wurde. Nach weiterem Umkriſtalliſieren einer Teilmenge aus viel Trichlorbenzol, Pyridin und dann Phenetol wurde ein konſtanter Schmelzpunkt von 324° erhalten.

Der lebhaft gelb gefärbte Körper kriſtalliſiert in Nadeln, die faſt gerade auslöſchen. Er ſchmilzt bei 324—325°. Die Analyſe und Molekulargewichtsbeſtimmung ergaben folgende Werte

Analyſe:

3,608 mg Subſt. 10,981 mg CO_2 1,088 mg H_2O

$C_{34}H_{18}O_4$ Ber. 83,25% C 3,69% H

Gef. 83,00% C 3,37% H

Molekulargewichtsbeſtimmung:

4,4304 g Chlorbenzol (K = 4023)

14,684 mg Subſtanz. $\triangle T = 0{,}026°$

Molekulargewicht: Ber. 490,1 Gef. 512,8.

Dibenzoyldinaphtylendioxyd ſublimiert beim trocknen Erhitzen in Proberöhrchen, wobei geringe Zerſetzung eintritt. Der

Körper ist in Petroläther von 80°, in Alkohol und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich, in Chloroform, Eisessig und Benzol in der Hitze etwas löslich und in höheren Benzolhomologen, in Chlor- und Nitrobenzol und ferner in Pyridin in der Hitze leicht löslich. Die Lösungen des Dibenzoylkörpers sind gelb gefärbt und fluoreszieren grün, während z. B. Dinaphtylendioxyd in Benzol blaue Fluoreszenze zeigt. Chlorbenzol und Pyridin sind zur Umkristallisation besonders geeignet.

In konz. Schwefelsäure löst er sich mit blauer Farbe, die nach einiger Zeit nach violett übergeht. Beim Eingießen in Wasser scheidet sich wieder der gelbe Körper aus.

2. Bromierung des Dibenzoylkörpers.

4 g auf einem Teller fein verteiltes Dibenzoyldinaphtylendioxyd blieben einige Tage im Brom-Exsikkator stehen. Sobald die gelbe Substanz mit den Bromdämpfen in Berührung kam, trat Schwarzfärbung ein. Wahrscheinlich bildete sich ein Bromadditionsprodukt. Das schwarze Produkt wurde mit heißem Alkohol behandelt, um überschüssiges Brom wegzunehmen. Der Körper färbte sich hierbei wieder gelb. Nach dem Umkristallisieren aus reichlich Chlorbenzol blieben 3,5 g gelber Körper zurück. Der zur Analyse verwendete Teil wurde aus viel Pyridin, aus Chinolin und Chlorbenzol umkristallisiert.

Der Körper sintiert bei 400° zusammen und kristallisiert in schief auslöschenden Nadeln. Wie die angeführte Analyse zeigt, handelt es sich hauptsächlich um ein tetrabromiertes Dibenzoylprodukt, das noch durch niedriger bromierte Produkte verunreinigt ist. Eine scharfe Trennung der verschieden bromierten Körper dürfte wegen der ähnlichen Löslichkeitsverhältnisse nicht leicht durchführbar sein.

Analyse:

1) 5,608 mg Sbst.	10,539 mg CO_2	1,000 mg H_2O	
2) 5,473 mg Sbst.	10,310 mg CO_2	0,905 mg H_2O	
3) 0,1513 g Sbst.	0,1361 g Ag Br		
Dibromverb. $C_{34}H_{16}O_4Br_2$	Ber. 62,97% C,	2,48% H,	24,66% Br
Tri- $C_{34}H_{15}O_4Br_3$	Ber. 56,13	2,08	32,98
Tetra- $C_{34}H_{14}O_4Br_4$	Ber. 50,64	1,75	39,67
1) Gef. 51,21% C	2,00% H	38,28% Br	
2) Gef. 51,38	1,85	— —	

3. Die Darstellung des Monobenzoylkörpers.

14,1 g Dinaphtylendioxyd (1/20 Mol) werden in 300 ccm Chlorbenzol gelöst bezw. suspendiert und mit 7 g (1/20 Mol) Aluminiumchlorid in 2 Anteilen versetzt. In die turbinierte Mischung läßt man innerhalb 7 Stunden 7 g Benzoylchlorid (1/20 Mol), die in 50 ccm Chlorbenzol gelöst sind, eintropfen. Bei Zugabe des Benzoylchlorids färbt sich das vorher grüne Reaktionsgemisch blau und gleichzeitig tritt Chlorwasserstoffentwicklung besonders bei Temperatursteigerung auf 50°, ein. Im ganzen wurde 14 1/2 Stunden bei 10° und 1/2 Stunde bei 50° gerührt. Nach der Behandlung mit Eis-Salzsäure, dem Abdestillieren des Lösungsmittels, dem Auskochen mit Salzsäure (1 : 1) und Wasser wurde ein brauner Körper erhalten, der zwecks Reinigung von unverändertem Dinaphtalendioxyd mit Petroläther (80°) extrahiert wurde. Auf diese Art konnten 16 g Rohprodukt (= 85 % Rohausbeute) erhalten werden. Das Rohprodukt ist bereits kristallin. Der Körper wurde einmal aus viel Benzol und dreimal aus Eisessig umkristallisiert. Er hatte einen konstanten Schmelzpunkt von 252°.

Monobenzoyldinaphtylendioxyd kristallisiert aus Eisessig in braunen, schief auslöschenden Prismen. Der braune Körper ergab die folgenden Werte:

Analyse:

4,864 mg Sbst. 14,997 mg CO_2 1,673 mg H_2O

$C_{27}H_{14}O_3$ Ber. 83,92 % C 3,65 % H

Gef. 84,09 3,85

Molekulargewichtsbestimmung:

5,952 g Chloroform (K = 3880)

15,369 mg Subst.

$\triangle T = 0{,}024°$

Molekulargewicht Ber. 386,1

Gef. 390,6.

Der Körper ist in siedendem Petroläther (von 80°) wenig löslich, in Chloroform, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff kalt wenig, heiß jedoch löslich; in Chlorbenzol Pyridin und anderen höher siedenden Lösungsmitteln aber leicht löslich. Die Lösungen sind dunkelgelb bis braun und fluoreszieren stark grün. Beim Lösen in konz. Schwefelsäure treten im ersten Augenblick

violette dann blaue Farbtöne auf. Behandelt man in Eisessig gelöstes Monobenzoylprodukt in der Siedehitze mit Eisessig-Brom-Lösung, so entsteht ein Gemisch verschieden hoch bromierter Derivate, das aus Xylol in Form von gelben Nadeln kristallisiert.

4. Die Darstellung des Mono-o-brombenzoyl-dinaphtylen-dioxyds.

14 g Dinaphtylendioxyd (1/20 Mol) werden mit 8 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid in 250 ccm Chlorbenzol suspendiert. Im Laufe einer Stunde läßt man zu der grünen, turbinierten Mischung eine Lösung von 10 g (= 1/20 Mol) o-Brombenzoylchlorid in 50 ccm Chlorbenzol tropfen. Man rührt das Gemisch noch 6 Stunden bei einer Temperatur von 70°. Die Masse wird dabei ziemlich zäh und färbt sich blau bis dunkelviolett. Nach der üblichen Zersetzung und Aufarbeitung wurden 20,2 g braunes Rohprodukt erhalten, das sind 87% der Theorie. Durch Umkristallisieren aus Chlorbenzol und Pyridin läßt sich der Körper auf einen konstanten Schmelzpunkt von 308° bringen. Sehr rein kann der Körper durch Sublimation im Hochvakuum erhalten werden. Er sublimiert bei einer Temperatur von 270 bis 280° und einem Druck von 0,5 mm fast vollständig. Das Sublimat ist kristallin.

Die aus Pyridin erhaltenen Prismen und spindelförmigen braunen Kristalle schmelzen bei 308°. Die Elementaranalyse ergab:

1) Umkrist. Körper:

5,266 mg Sbst.	13,450 mg CO_2	1,574 mg H_2O
0,1851 g Sbst.	0,0758 g Ag Br	

2) Sublimierter Körper:

4,723 mg Sbst.		12,157 mg CO_2		1,206 mg H_2O
$C_{27}H_{13}O_3Br$	Ber.	69,68% C	2,80% H	17,19% Br
	Gef. 1)	69,66	3,35	17,41
	2)	70,20	2,86	

Mono-o-brombenzoyl-dinaphtylendioxyd ist in Petroläther unlöslich, in Benzol, Chloroform und Eisessig besonders in der Siedehitze löslich. In Chlorbenzol und Pyridin ist es leicht löslich. Die Lösungen sind gelbbraun und zeigen grüne Fluoreszenz. Konz. Schwefelsäure löst den Körper mit blauer bis violetter Farbe.

5. Darstellung des Di-o-brombenzoyl-dinaphtylendioxyds.

Zu 14 g (= 1/20 Mol) Dinaphtylendioxyd und 23 g (mehr als 2/20 Mol) o-Brombenzoylchlorid, die in 200 ccm Chlorbenzol gelöst waren, wurden 15 g (über 2/20 Mol) Aluminiumchlorid in 2 Anteilen hinzugefügt. Nach einstündigem Rühren in der Kälte wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches bis auf 130° erhöht. Es trat wieder lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung ein, und die Masse färbte sich blau, dann dunkelviolett. Nach 2 Stunden langem Rühren bei 132° wurde die Zersetzung mit Eis-Salzsäure und die weitere übliche Aufarbeitung vorgenommen. Das trockene gelbe Produkt wurde hierauf mit kaltem Benzol ausgeschüttelt. Es konnten so nach einer Umkristallisation aus Chlorbenzol 16 g gelbes Produkt erhalten werden (Smp. 325—328°). Durch wiederholtes Umkristallisieren einer kleinen Menge aus Chlorbenzol, Pyridin und Xylol wurde der reine Körper vom Schmelzpunkt 346° erhalten.

Di-o-brombenzoyldinaphtylendioxyd kristallisiert aus den angeführten Lösungsmitteln in langen schief auslöschenden Nadeln.

Analyse:

4,576 mg Sbst. 10,363 mg CO_2 1,074 mg H_2O

0,1234 g Sbst. 0,0712 g Ag Br

$C_{34}H_{16}O_4Br_2$	Ber.	62,97% C	2,48% H	24,66% Br
	Gef.	62,95% H	2,63% H	24,56% Br

Der Körper ist etwas leichter löslich als das entsprechende bromfreie Dibenzoylprodukt. Er ist in Petroläther von 80° kaum, in Benzol, Chlorbenzol und Pyridin jedoch in der Siedehitze leicht löslich. Die Lösungen sind ebenfalls gelb und fluoreszieren grün. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit blauer bezw. violetter Farbe.

Die Darstellung des reinsten Körpers vom Schmelzpunkt 346° ist verlustreich und zeitraubend, denn es sind immer Spuren des Mono-o-brombenzoylkörpers als Verunreinigung vorhanden. Dieser läßt sich, da seine Löslichkeit vom Diprodukt wenig verschieden ist, nur sehr schwer abtrennen. Geringe Mengen des Monokörpers bewirken aber eine erhebliche Depression des Schmelzpunktes. Zu den Ringschlußversuchen wurden meist Fraktionen vom Schmelzpunkt 326—329° verwendet.

Wie die unten angeführte Brombestimmung zeigt, bestehen

dieſe noch durchwegs aus Di-o-brombenzoylprodukt. Die geringen Anteile an Mono-o-brombenzoylkörper ſpielen keine Rolle.

Brombeſt. nach Carius bei einer Fraktion vom Smp. 326—329°:
0,1395 g Sbſt. 0,0799 g Ag Br
Diprodukt Ber. 24,66% Br Gef. 24,37.

II. Verſuche zu Teil II des theoretiſchen Teils.

1. Das Verhalten des Dibenzoyldinaphtylendioxyds gegen Oxydationsmittel.

a) Oxydation mit Bichromat in ſchwefelſauerer Löſung.

Zu 2 g Dibenzoyldinaphtylendioxyd, die in 80 g 25%iger Schwefelſäure fein verteilt waren, wurde eine Löſung von 5 g Bichromat in 40 ccm Waſſer gegeben. Obwohl durch Umrühren für gute Durchmiſchung geſorgt wurde, trat keine Reaktion ein. Dinaphtylendioxyd wird unter den gleichen Bedingungen bereits oxydiert. Erſt als die Menge des Bichromats verdoppelt und gleichzeitig die Temperatur des Gemiſches auf 90° erhöht wurde, fand Reaktion ſtatt. Die gelbe Bichromatlöſung wurde zur grünen Chromiſalzlöſung reduziert. Das ſich beim Erkalten ausſcheidende Rohprodukt beſtand außer aus unveränderten Dibenzoylkörper noch aus einem alkalilöslichen braunen Oxykörper und aus Benzoeſäure. Durch das Oxydationsmittel wurde unter Abſpaltung von Benzoeſäure der Dinaphtylendioxykern geſprengt. Ein verküpbares Chinon trat nicht auf.

b) Oxydation mit Chromſäure in Eiseſſig.

0,8 g Dibenzoylkörper wurden in 20 ccm Eiseſſig fein verteilt. Die Suspenſion wurde hierauf mit 1,6 g Chromſäure, die in 20 ccm Eiseſſig gelöſt waren, verſetzt, und 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Es trat vollkommene Löſung des Dibenzoylproduktes ein. Das Chromat wurde zum Chromiſalz reduziert. Der bei Zugabe von Waſſer ausflockende Niederſchlag iſt in Alkali vollkommen löslich und nicht verküpbar.

2. Das Verhalten des Dibenzoylkörpers gegen Benzoylperoxyd.

Zu 0,8 g Dibenzoyldinaphtylendioxyd, die in 30 ccm Chlorbenzol mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz gelöſt waren, wurden 1,5 g Peroxyd gegeben. Die Löſung wurde 2 Stunden

lang am Rückflußkühler zu Sieden erhitzt. Sobald die Siedetemperatur des Chlorbenzols erreicht war, färbte sich die Lösung rotbraun. Die grüne Fluoreszenz verschwand. Aus der erkalteten Lösung konnte mit Petroläther ein rotbrauner Körper gefällt werden. Dieser wurde mit warmen Alkohol behandelt, ummitgefälltes Benzoylperoxyd zu lösen. Dann wurde der Körper in Benzol gelöst. Aus den konzentrierten Benzollösungen kristallisierte er in Form von Blättchen aus. Er ist in siedendem Alkohol etwas löslich, Benzol, Eisessig, Chloroform und höher siedende Lösungsmittel lösen ihn spielend. Wie eine vorerst ausgeführte Analyse ergab, ist er sauerstoffreicher als das Dibenzoyl-dinaphtylendioxyd. Wurde Monobenzoyldinaphtylendioxyd für längere Zeit mit einem Überschuß an Benzoylperoxyd in Benzol zum Sieden erhitzt, so entstand ein ähnlicher leicht löslicher Körper.

III. Versuche zur Darstellung der Benzoylenverbindungen, ausgehend von den o-bromierten Benzoylderivate des Dinaphtylendioxyds.

1. Versuche mit Aluminiumchlorid.

2 g Di-o-brombenzoylendinaphtylendioxyd (Smp. 326—329°), die mit 10 g fein gepulverten Aluminiumchlorid gut durchgemischt waren, wurden in einem weiten Reagenzglas mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr in einem Paraffinbad auf 180° erhitzt. Das Gemisch sinterte bei 140° bereits zusammen und färbte sich violett. Eine lebhafte Bromwasserstoffentwicklung trat ein. Die Temperatur wurde 3 Stunden lang auf 180° gehalten. Nach dem Zerschlagen des Rohres wurde die dunkelviolette pulverisierte Schmelze mit Salzsäure und Wasser zersetzt. Es blieben nach wiederholtem abwechselnden Auskochen mit Salzsäure, Wasser und Lauge 1,6 g eines braunroten Körpers zurück. Der Körper wurde aus Chloroform, worin er sich mit rotbrauner Farbe fast vollkommen löst, umgefällt (1,4 g). Da eine Probe, die sich aus Pyridin mikrokristallin ausschied, noch halogenartig war, wurden diese Versuche nicht weiter fortgesetzt.

Ein unter ähnlichen Bedingungen ausgeführter Backversuch mit Aluminiumchlorid am bromierten Dibenzoylkörper ergab als Hauptprodukt einen dunkelvioletten Körper. Dieser Körper ist in Chloroform unlöslich, in Pyridin in der Siedehitze etwas lös-

lich und in ſiedendem Chinolin löslich. Aus Chinolin läßt er ſich mikrokriſtallin erhalten. Er iſt ebenfalls halogenhaltig. In konz. Schwefelſäure löſt er ſich mit blaugrüner Farbe.

2. Verſuche mit Chinolin-Ätzkali.

a) Darſtellung des Mono-benzoylen-dinaphtylendioxyds.

In einem Jenaer Kolben mit aufgeſetztem Steigrohr wurden 2 g Mono-o-brombenzoyl-dinaphtylendioxyd, 60 ccm Chinolin und 4 g gepulvertes Ätzkali 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Die gelb gefärbte und grün fluoreszierende Löſung nahm, ſobald die Siedetemperatur des Chinolins erreicht war, orange bis rote Farbtöne an. Beim Abkühlen kriſtalliſierte bereits ein Teil des Ringkörpers in Form roter Nadeln aus. Durch Waſſerdampfdeſtillation wurde aus dem Reaktionsgemiſch das Chinolin entfernt. Die tiefrote, ſtark alkaliſche Suspenſion wurde hierauf filtriert. Das zurückbleibende alkaliunlösliche Rohprodukt wurde noch einige Male mit Natronlauge behandelt, um die letzten alkalilöslichen Anteile herauszulöſen. Aus den vereinigten tiefroten alkaliſchen Filtraten konnte durch Salzſäure ein brauner Körper ausgeflockt werden, der nicht weiter unterſucht wurde.

Der alkaliunlösliche Rückſtand wurde, nach abwechselnden Auskochen mit verd. Salsſäure und Waſſer, getrocknet.

Es wurden 1,3 g Rohprodukt (=78,7% Rohausbeute) erhalten, die beim Umkriſtalliſieren aus Chlorbenzol auf 0,75 g zuſammenſchmolzen. Da eine aus Pyridin und Xylol umkriſtalliſierte Probe noch aſchehaltig war, wurde der Körper durch Sublimation gereinigt. Der Körper ſublimierte bei einer Temperatur von 280—300° und einem Druck von 0,5—1 mm vollkommen. Das Sublimat beſtand aus Blättchen. Der rote Körper kriſtalliſiert aus Chlorbenzol, Pyridin und Xylol in feinen Nadeln, die ſchief auslöſchen. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen tritt ab 315° geringe Sublimation ein. Bei 323° ſchmilzt er zu einer zähen braunroten Maſſe zuſammen. Die Analyſe ergab:

Analyſe:

4,287 mg Sbſt. 13,248 mg CO_2 1,296 mg H_2O

$C_{27}H_{12}O_3$ Ber. 84,35% C 3,15% H

Gef. 84,28 3,38

Mono-benzoylen-dinaphtylendioxyd iſt in ſiedendem Eiseſſig

und Benzol etwas löslich. Es löſt ſich ferner in ſiedendem Chloroform; Pyridin, Chlorbenzol, Xylol oder Chinolin iſt es leicht löslich. Seine rhodaminroten Löſungen zeigen orange bis gelbe Fluoreszenz. Spuren des Körpers löſen ſich in konz. Schwefelſäure mit blaugrüner Farbe, größere Mengen mit blauer Farbe. Die Löſungen in Schwefelſäure zeigen deutlich rotbraune Fluoreszenz. Mit Phenylhydrazin in Eiseſſig tritt keine Reaktion ein. Durch Zink in Eiseſſig wird er reduziert, wobei die Farbe nach gelb umſchlägt.

b) Die Darſtellung des Di-benzoylen-dinaphtylendioxyds.

2 g Di-o-brombenzoylkörper (Smp. 326—329°) wurden mit 6 g gepulvertem Ätzkali in Chinolin zum Sieden erhitzt. Bei der Siedetemperatur des Chinolins ſchlug die gelbe Farbe der Löſung nach ſcharlachrot um. Nach 2 Stunden wurde das Chinolin mit Waſſerdampf abgetrieben. Das nach dem Abfiltrieren erhaltene alkaliunlösliche Produkt wurde mehrmals mit Lauge, Waſſer und Säure ausgekocht und dann getrocknet. Der Verſuch ergab 1,3 g an alkaliunlöslichen Rohprodukt. Bei anderen Verſuchen war die Ausbeute an alkaliunlöslichen Körper meiſt ſchlechter. Aus den tiefroten alkaliſchen Filtraten wurde durch Salzſäure ein amorpher brauner Körper gefällt.

Die Aufarbeitung des alkaliunlöslichen Rohprodukts geſchah wie folgt:

1,8 g des Rohprodukts wurden, um alle niedrig molekularen Beſtandteile herauszulöſen mit ſiedendem Pyridin behandelt. Nach dem Abfiltrieren der ſchmutzigroten Pyridinlöſung blieb ein Rückſtand von 0,8 g zurück.

Durch wiederholtes Erhitzen kleiner Mengen mit Chinolin konnte der Körper zum größten Teil in Löſung gebracht werden. Aus dem konzentrierten Chinolinlöſungen ſchied er ſich außerordentlich langſam und unvollkommen mikrokriſtallin aus. Die Subſtanz enthielt aber wegen des mitgeführten Silikats ſtets Aſche und ergab keine befriedigende Analyſenwerte. Erſt als eine Sublimation durchgeführt wurde, war der Körper analyſenrein. Die bei 460° und 0,05 mm Druck ausgeführte Sublimation lieferte mäßige Ausbeuten. Es wurden nur bis zu 0,1 g reines Produkt erhalten. Die Mikrobeſtimmung des ſublimierten Anteils ergab:

1) 4,585 mg Sbſt.	14,145 mg CO_2	1,196 mg H_2O
2) 4,758 mg Sbſt.	14,655 mg CO_2	1,573 mg H_2O
$C_{34}H_{14}O_4$	Ber. 83,93% C	2,88% H
	Gef. 1) 84,14	2,92
	2) 84,00	3,70

Der ſublimierte Ringkörper beſteht aus roten prismatiſchen Kriſtallen, die ſchief auslöſchen. Der Körper ſintert erſt bei ſchwacher Rotglut zuſammen. Er iſt nur in ganz hochſiedenden organiſchen Löſungsmitteln wie Chinolin, Nitrobenzol und Trichlorbenzol in der Hitze löslich. Die Löſungen ſind blaurot und zeigen orange Fluoreszenz. Spuren löſen ſich in konz. Schwefelſäure mit grüner Farbe, größere Mengen mit blaugrüner Farbe und rotbrauner Fluoreszenz. Aus ſeiner Löſung in Schwefelſäure kann der Körper durch Waſſer wieder gefällt werden. Durch Natronlauge und Hypoſulfit läßt er ſich nicht verküpen, auch nicht bei Pyridinzuſatz. Beim Erhitzen mit Eiseſſig und Zink wird er zu einer gelben Verbindung reduziert.

c) Der alkalilösliche Körper.

Der nebenbei entſtehende alkalilösliche Körper wurde in Dioxan gelöſt. Da auch beim Konzentrieren keine Kriſtallation ſtattfand, wurde der Körper mit Waſſer gefällt. Der faſt halogenfreie, braune Körper löſt ſich in Soda mit braunroter Farbe. Seine Löſung in Schwefelſäure iſt ebenfalls braun.

Lebenslauf.

Am 28. Oktober 1908 wurde ich, Hans Stinzendörfer als Sohn des Poſtſekretärs Johann Stinzendörfer und ſeiner Ehefrau Margareta, geb. Sippel zu Eltersdorf in Mittelfranken geboren. Nach 4 jährigem Beſuch der dortigen Volksſchule beſuchte ich die Realſchule zu Erlangen und die Oberrealſchule zu Fürth, wo ich im März 1928 die Reifeprüfung ablegte. Ich ſtudierte an den Univerſitäten Erlangen und Wien zunächſt Naturwiſſenſchaften, ſpäter Chemie. Zu Erlangen legte ich die beiden Verbandsexamina ab. Ich bin deutſcher Staatsangehöriger.